

L'état solide périodique

I - Notions de périodicité cristalline.

1. Les définitions de base

- Le référentiel : Le trièdre de référence (direct) est construit sur 3 vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ issus de l'origine O.

- Les opérateurs vectoriels utilisés

◊ Le **produit scalaire** : $S = \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = v_1 \cdot v_2 \cos(\vec{v}_1, \vec{v}_2)$
on remarque que le produit scalaire de 2 vecteurs orthogonaux est nul.

◊ Le **produit vectoriel** : $\vec{v}_3 = \vec{v}_1 \times \vec{v}_2 = v_1 \cdot v_2 \sin(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \cdot \vec{j}$
on remarque que le produit vectoriel de 2 vecteurs parallèles est nul.

◊ Le **produit mixte** : $P = \vec{v}_1 \cdot (\vec{v}_2 \times \vec{v}_3)$

Le module d'un vecteur s'obtient à partir du produit scalaire du vecteur par lui-même $\|\vec{v}_1\| = (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1)^{1/2}$

- Les éléments du réseau périodique.

◊ Le **noeud** représente l'ensemble minimum de propriétés que les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ du référentiel répètent par translation. La périodicité est à :

1 dimension si 1 vecteur \vec{a} suffit,

2 dimensions si 2 vecteurs \vec{a}, \vec{b} , suffisent,

3 dimensions si 3 vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sont nécessaires,

pour représenter l'ensemble des noeuds à partir du noeud origine.

La répétition des noeuds dans l'espace (par le(s) vecteur(s) qui définissent la périodicité) forme un réseau de noeuds que l'on peut décrire par des *mailles* (volume), des *rangées* (vecteurs) ou des *plan réticulaires* (plans) selon la manière dont on analyse cet espace de noeuds.

◊ La **maille** est l'ensemble de noeuds constitué par la translation $\vec{t}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$; ($u, v, w = 0, 1$) après avoir choisi les vecteurs de base $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ et le noeud origine (connaissance indépendante). Un même espace de noeuds peut être décrit par des mailles différentes (voir figure). Une maille est :

* simple (Primitive) si elle ne possède que des noeuds à ses sommets: 8 sommets (4 dans un référentiel bidimensionnel), chacun d'entre eux étant partagé par 8(4) mailles $8 \times 1/8 = 1$ noeud/maille ($4 \times 1/4 = 1$ noeud/maille) . On parle d'un réseau P (c'est le mode de réseau), une seule translation $\vec{t} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$; ($u, v, w = 0, 1$) s'applique au noeud origine; il suffit de connaître ce noeud et le référentiel pour tout connaître.

* multiple si elle possède des noeuds supplémentaires (sur les arêtes, les faces ou à l'intérieur de la maille). Le décompte des noeuds s'effectue de la manière suivante:

noeud au sommet compte pour 1/8 (1/4)

noeud sur une arête

compte pour 1/4 (1/2)

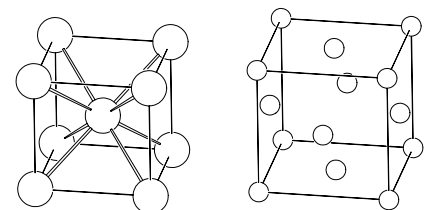
noeud sur une face compte pour 1/2 (1)

noeud à l'intérieur

compte pour 1

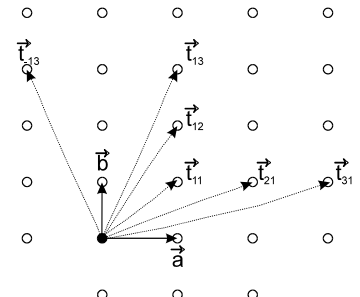
Il existe plusieurs modes de réseau (la translation 000 définit le noeud origine) :

Mode	Caractéristiques	Translation $\vec{t}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$					
I	Centré	0	0	0	1/2	1/2	1/2
F	toutes faces centrées	0	0	0	1/2	1/2	0
		1/2	0	1/2	0	1/2	1/2
A	Faces A centrées	0	0	0	0	1/2	1/2
B	Faces B centrées	0	0	0	1/2	0	1/2
C	Faces C centrées	0	0	0	1/2	1/2	0



Le volume d'une maille est égal au produit mixte: $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$

- ◇ La **rangée** est un vecteur défini par $\vec{t}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ avec u, v, w entiers et premiers entre eux. L'ensemble des noeuds peut être vu comme résultant de l'application de rangées au noeud origine. On rappelle que le module de la rangée \vec{t}_{uvw} s'obtient à partir du produit scalaire $\vec{t}_{uvw} \cdot \vec{t}_{uvw}$.



- ◇ Le **plan réticulaire** est un plan qui passe par des noeuds. Les indices de Miller (h, k, l ; entiers) caractérisent la position du plan dans l'espace et se définissent par rapport au premier plan voisin de l'origine:

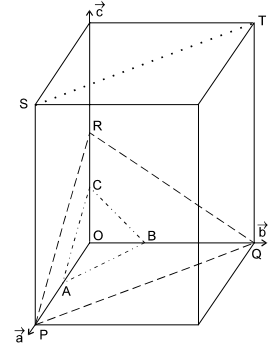
Un plan ($h\ k\ l$) découpe sur les axes les segments $OA=a/h, OB=b/k, OC=c/l$.

Si le plan ne coupe pas un axe (il est parallèle à l'axe), l'indice est nul. Le plan réticulaire (120) est parallèle à \vec{c} .

L'équation d'un plan d'ordre m s'écrit : $h\frac{X}{a} + k\frac{Y}{b} + l\frac{Z}{c} = m$. Pour qu'un noeud

(u, v, w ; $X=ua, Y=vb, Z=wc$) soit dans ce plan, on doit avoir $hu + kv + lw = m$. Le triplet (hkl) définit en fait une famille de plans réticulaires ($-\infty \leq m \leq +\infty$) dont le plan d'ordre $m=0$ passe par l'origine.

Dans le dessin ci-contre, on peut voir divers plans réticulaires: (234), (112), (110) respectivement ABC, PQR et PSTQ; les faces de la maille sont respectivement (100), (010), (001) dans les directions $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.



2. Les méthodes de représentation.

- Les coordonnées.

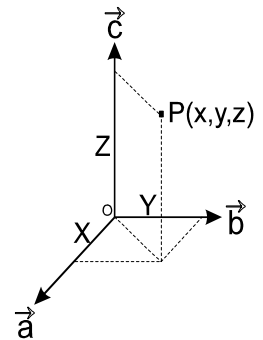
Les coordonnées vraies d'un point P dans ce référentiel sont notées (X, Y, Z); elles ont la dimension d'une longueur et représentent les modules des projections parallèles du point P suivant $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

Les coordonnées réduites du point P sont notées (x, y, z); elles sont sans dimension et représentent le rapport de la coordonnée vraie par le module du vecteur. On a donc $x=X/a, y=Y/b$ et $z=Z/c$.

- Représentation en perspective : Elle se fait sans ligne de fuite.
- Représentation en projection plane

La projection plane s'effectue parallèlement à une direction choisie (souvent un des axes \vec{a}, \vec{b} ou \vec{c}). Par défaut, la projection se fait dans le plan (\vec{a}, \vec{b}). On définit souvent le plan de projection par ses indices de Miller, ici (001).

Le système de représentation doit rester direct, par exemple: x vers le bas, y vers la droite, z en élévation; on note les cotes verticales près des points projetés.



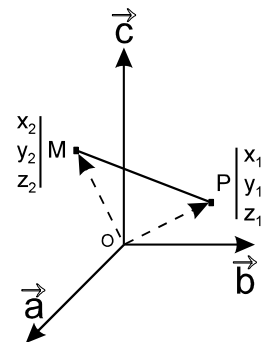
3. Les calculs.

Dans l'espace périodique basé sur le référentiel $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, les points $O, P(x_1, y_1, z_1)$ et $M(x_2, y_2, z_2)$ permettent de définir les vecteurs \vec{v}, \vec{v}_1 et \vec{v}_2 .

- Calculs d'angles : L'angle entre les 2 directions \vec{v}_1 et \vec{v}_2 est obtenu en utilisant les propriétés

du produit scalaire: $\cos(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \frac{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}{v_1 \cdot v_2}$

- Calculs de distances : On a $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ et $\vec{v} = (x_2 - x_1) \cdot \vec{a} + (y_2 - y_1) \cdot \vec{b} + (z_2 - z_1) \cdot \vec{c} = \Delta x \cdot \vec{a} + \Delta y \cdot \vec{b} + \Delta z \cdot \vec{c}$. D'où $PM = v = (\vec{v} \cdot \vec{v})^{1/2} = \left[\Delta x \cdot \vec{a} + \Delta y \cdot \vec{b} + \Delta z \cdot \vec{c} \cdot (\Delta x \cdot \vec{a} + \Delta y \cdot \vec{b} + \Delta z \cdot \vec{c}) \right]^{1/2}$. Il faut donc effectuer les produits scalaires en tenant compte des angles α, β, γ du référentiel. Par exemple, dans le cas d'un référentiel triorthogonal ($\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$) l'expression de la distance se simplifie $PM = v = (\vec{v} \cdot \vec{v})^{1/2} = \left[\Delta x^2 \cdot a^2 + \Delta y^2 \cdot b^2 + \Delta z^2 \cdot c^2 \right]^{1/2}$.



Attention : cette expression générale de la distance entre 2 points représente une vraie distance (dimension d'une longueur) et doit être distinguée de l'expression du type $d = \left[\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2 \right]^{1/2}$ qui n'est valable que dans le repère cartésien mathématique habituel (triorthogonal et sans dimension).

4. Notions de symétrie ponctuelle.

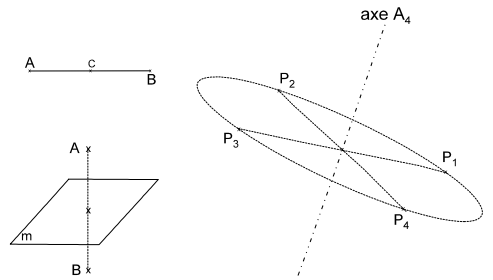
Les propriétés physiques sont directement liées à la symétrie locale (ponctuelle); on présentera donc rapidement les éléments de symétrie ponctuelle les plus simples. L'ordre d'un élément de symétrie est le nombre d'équivalents qui se correspondent par cet élément.

- Les éléments principaux

Centre de symétrie C (ordre 2): D'un point A, le centre de symétrie C donne le point B en prolongeant AC d'une longueur égale.

Plan de symétrie (ordre 2): En prolongeant d'une longueur égale la perpendiculaire au plan portée du point de départ A, on obtient son équivalent B. On parle aussi d'un miroir (symbole **m**).

Axe direct A_q (ordre q). Partant d'un point P, on génère les autres équivalents, par rotation successives de $2\pi/q$.



- Les 7 systèmes cristallins. La combinaison des éléments de symétrie ponctuelle présentés (auxquels s'ajoute l'axe inverse de rotation) détermine 32 cas distincts (classes cristallines) que l'on regroupe dans 7 systèmes cristallins dont on donne les noms, les caractéristiques (modules et angles), ainsi que l'ordre maximal des éléments de symétrie suivie de la classe de symétrie la plus haute.

Système cristallin	Modules	Relations angulaires	Ordre maximal, classe maximale
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	(4, $m\bar{3}m$)
Quadratique ou Tetragonal	$a=b$	$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	(4, $4/m\bar{2}m$)
Orthorhombique		$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	(2, mmm)
Hexagonal	$a=b$	$\alpha=\beta=\pi/2, \gamma=2\pi/3$	(6, $6/m\bar{2}m$)
Rhomboédrique ou Trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma$	(3, $\bar{3}m$)
Monoclinique		$\alpha=\beta=\pi/2$	(2, $2/m$)
Triclinique			(2, $\bar{1}$)

5. Notions sur les empilements de sphères.

Pour modéliser la formation d'un solide par refroidissement d'un liquide, on considère le cas d'un métal (une seule sorte d'atome); cet atome est assimilé à une sphère dure de rayon R. Le problème se ramène alors à examiner comment des sphères toutes identiques peuvent s'empiler (on considère que l'état solide est obtenu quand les sphères ont une position relative fixe, même si elles vibrent légèrement autour de leur position d'équilibre en raison de l'énergie d'origine thermique).

La compacité τ d'un édifice est représentée par le rapport du volume des sphères au volume de la maille qui les contient.

- Les empilements compacts

Un ensemble compact de sphères de rayon R disposées dans un plan conduit à ce que chaque sphère est tangente à 6 sphères voisines (on a un plan compact). Entre 3 sphères tangentes se trouve formé un creux dans lequel une sphère pourrait venir se poser (remarquer que dans un plan, la moitié seulement des creux peuvent être occupés simultanément).

On distingue 2 manières d'empiler verticalement les plans compacts, sachant qu'un plan compact se pose dans les creux formés par le plan compact précédent (un plan compact occupant la même position qu'un plan déjà présent reprendra le même nom):

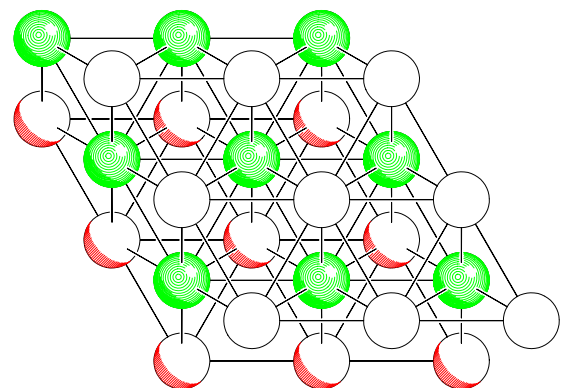
- ◇ **Empilement ABCABCA...** On ne retrouve un plan identique au premier plan A qu'au 4ème plan. Chaque sphère est tangente à 12 sphères voisines (3/6/3). C'est l'empilement cubique faces centrées.

On peut voir la filiation géométrique entre l'empilement ABCA.. créé et la maille cubique faces centrées (tournez la tête).

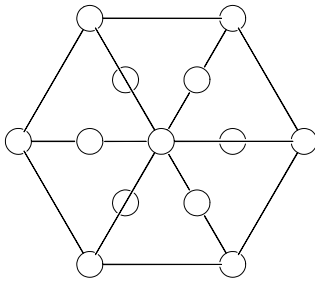
Il y a 4 sphères dans la maille cubique F et les sphères sont tangentes suivant la diagonale de la face du cube ($a\sqrt{2} = 4R$). Alors :

$$\tau = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0.74$$

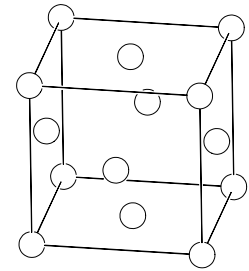
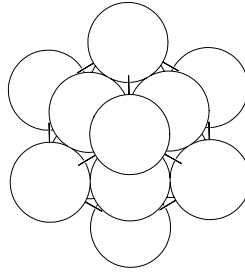
Le Cuivre métallique adopte cet arrangement.



Empilement ABCABCA..
vu suivant l'axe 3 d'empilement

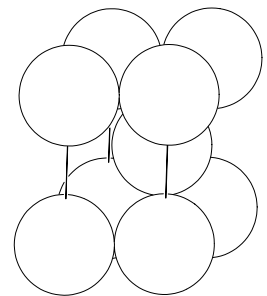
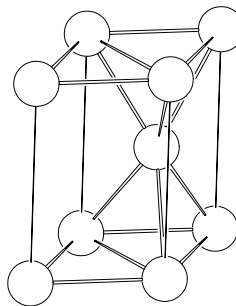
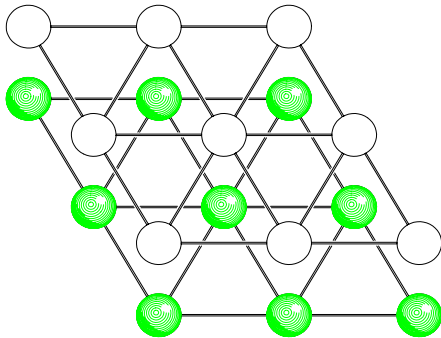


Maille cubique facex centrées
formée par le même empilement
ABCABC.



- ◇ **Empilement ABABA...** On retrouve un plan identique au premier plan A dès le 3ème plan. C'est l'empilement hexagonal compact ($a=2R$ et $c = \frac{4R\sqrt{6}}{3}$). Le principe d'empilement (un plan compact posé sur un autre plan compact) étant identique, la compacité est la même ($\tau = 0.74$). Le Cobalt métallique α adopte cet arrangement.

L'empilement ABABA...hexagonal compact

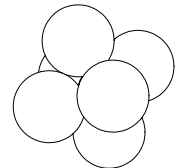
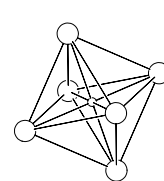
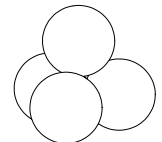
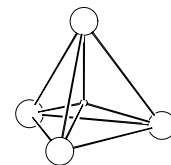


Il existe bien sûr d'autres empilements moins compacts réalisés par des plans moins ou non compacts (la variété α du fer métallique est cubique centrée, $\tau = 0.68$).

• Les Sites octaédriques et tétraédriques.

L'empilement des sphères crée des espaces vides (des sites) dont la géométrie est liée au nombre de sphères voisines :

- ◇ Le site tétraédrique [4] est formé par toute sphère posée sur un triangle de 3 sphères (le polyèdre formé est un tétraèdre). En prenant comme exemple l'empilement hexagonal compact, on montre qu'un ensemble de N sphères génère 2N sites tétraédriques.
- ◇ Le site octaédrique [6] est formé par tout triangle de 3 sphères posé sur un triangle de 3 sphères (le polyèdre formé est un octaèdre). On montre de même qu'un ensemble de N sphères génère N sites octaédriques.



Un solide sera donc formé par l'empilement des atomes ou ions les plus gros (les anions dans un composé ionique), les petits atomes ou ions (cations) se logeant dans les sites formés. La taille et la forme des sites est donc déterminante. Le rayon utile des sites tétraédriques et octaédriques se calcule aisément (c'est le rayon de la sphère que l'on pourrait loger à l'intérieur du polyèdre et qui serait tangente à toutes les sphères).

Site tétraédrique : $n_{[4]} = R\left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right) = 0.225 R$

Site octaédrique : $n_{[6]} = R(\sqrt{2} - 1) = 0.414 R$

• La coordinence.

La coordinence d'une espèce est le nombre de ses premiers voisins. Plus précisément, la coordinence d'un cation est le nombre d'anions premiers voisins et la coordinence d'un anion est le nombre de cations premiers voisins. Cette notion est corrélée à la structure électronique des espèces concernées (géométrie et symétrie des orbitales atomiques) et à leur dimension.

II - Exemples de structures-type.

Les édifices périodiques solides sont nombreux, cependant un certain nombre d'arrangements simples se retrouvent fréquemment. La notion de structure-type concerne des édifices qui sont alors considérés comme des modèles connus.

La description d'une structure-type nécessite la connaissance d'un certain nombre de relations ou grandeurs permettant de rendre compte du caractère périodique de l'édifice:

- *la formulation du composé* : c'est le "motif formulaire", par exemple C (diamant ou graphite), NaCl (chlorure de sodium), Ti_2O_3 (bixbyite, oxyde de thallium), MgAl_2O_4 (oxyde de magnésium et d'aluminium de structure spinelle). Cela traduit la proportion des différents éléments.
- *le référentiel* : système cristallin, paramètres de maille.
- *le contenu de la maille* : le "motif périodique" qui dépend du mode de réseau (fixe le nombre de ces motifs dans la maille). C'est le contenu du noeud auquel les translations du mode de réseau s'appliquent. Par exemple, on verra que c'est C_2 pour le carbone diamant ($Z = 4$: 4 motifs C_2 par maille), NaCl ($Z = 4$: réseau F, la maille contient 4 Na^+ et 4 Cl^-), $\text{Ti}_{16}\text{O}_{24}$ ($Z = 2$: le réseau est I et la maille contient 32 Ti^{3+} et 48 O^{2-}), $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{O}_8$ ($Z = 4$: le réseau est F et la maille contient 8Mg, 16Al et 32O).
- *la coordinence des espèces (C.N.)*.

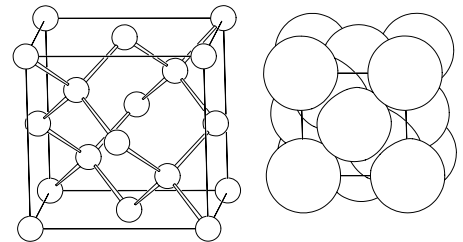
1. Les métaux.

Les structures simples des métaux ont déjà été abordées dans le cadre de l'étude des empilements compacts:

- Métaux à structure cubique F (empilement ABCA..., cubique compact) comme Al, Ni, Cu, Ag, Au..
- Métaux à structure hexagonale compacte (empilement ABABA..., hexagonal compact) comme Mg, Ca, Sr, Ti, Co...
- Métaux à structure cubique I (empilement semi-compact) comme Alcalins, Ba, Fe, Cr, V, Mo, W

2. Le carbone diamant.

- Caractéristiques: Maille cubique F: $a = 3.5668 \text{ \AA}$, $Z=4$ (motif C_2)
- Description : On peut décrire cette structure tridimensionnelle de 2 manières :
 - ◇ un réseau F de carbones (C') + la moitié des "sites" [4] du réseau occupé par des carbones (C''). Cela distingue 2 types de carbones (C' et C'') qui forment le motif périodique C_2 auquel s'appliquent les translations F.
 - ◇ des tétraèdres de carbones dont tous les sommets sont communs à un autre tétraèdre. Chaque tétraèdre possède un carbone en son centre.

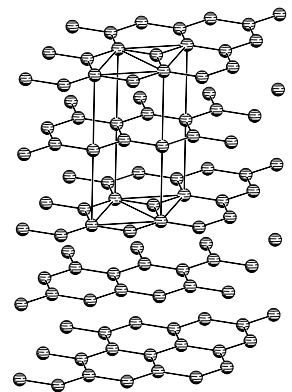


La coordinence du Carbone est 4 (caractéristique de l'hybridation sp^3 du carbone tétravalent). On obtient d'ailleurs ici la valeur de la longueur de la liaison simple C-C dont on tire la valeur du rayon covalent du Carbone. Cette structure n'est pas très compacte :

$$d_{\text{C-C}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 1.544 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad r_{\text{c}} = 0.77 \text{ \AA} \quad ; \quad \tau = \frac{4 \times (2 \cdot \frac{4}{3} \pi r_{\text{c}}^3)}{a^3} = 0.34$$

Il existe une autre variété du Carbone, le graphite dont la structure, plus complexe, est formée par des feuillets de cycles hexagonaux de carbone (caractère bidimensionnel prononcé). La maille est hexagonale: $a=2.456 \text{ \AA}$, $c=6.696 \text{ \AA}$; les feuillets sont distants de $c/2=3.35 \text{ \AA}$. La coordinence du Carbone est 3 (hybridation sp^2 , $d_{\text{C-C}}=1.41 \text{ \AA}$).

Les structures cristallines du Carbone (type Diamant et Graphite) sont un bon exemple de corrélation entre la structure électronique des atomes et leur état physique et par conséquence leurs propriétés:

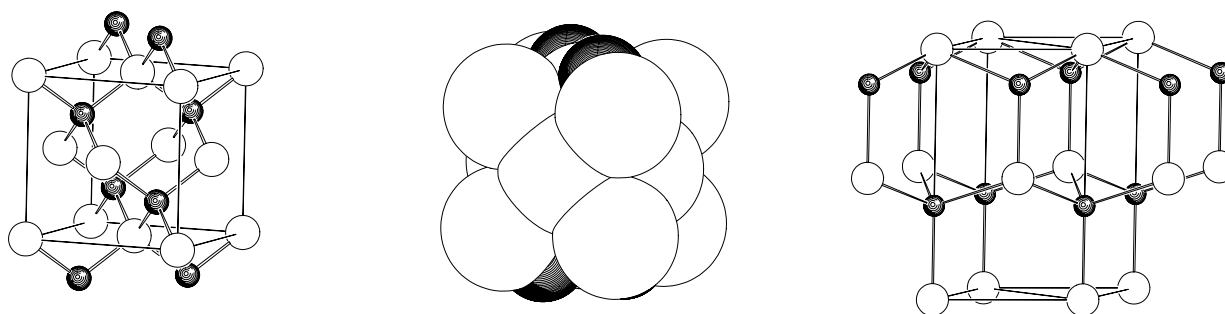


- ◇ Le Diamant est l'un des corps les plus durs et c'est un isolant électrique.
- ◇ Le graphite est un des corps les plus mous (utilisé comme additif de lubrification ou comme palier anti-friction) et il est conducteur de l'électricité.

3. Les structures-type AX

Pour les composés possédant des atomes de nature différente, nous nous limiterons aux structures de type AX :

- La structure Blende ZnS . Maille cubique F, $a=5.409 \text{ \AA}$, $Z=4$ (4 motifs ZnS). On peut décrire cette structure soit :
 - ◇ comme 1 réseau F de Soufre et 1 réseau F de Zinc décalés de $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$. Constaté la parenté avec la structure diamant.
 - ◇ comme 1 réseau F de Soufre, les atomes de Zinc occupant la moitié des sites [4] formés par le réseau des Soufres.



Sur la figure représentant les espèces avec leur taille respective réelle, on peut constater que les sphères de Soufre réalisent un empilement assez compact justifiant la deuxième description. La coordination des 2 espèces est tétraédrique mais on se contente généralement de définir la coordination du métal: on citera donc la coordination 4 du Zinc.

Une autre variété du sulfure de Zinc ZnS, la Wurtzite, est connue (on parle de variété allotropique). La maille est hexagonale ($a=3.811 \text{ \AA}$, $c=6.234 \text{ \AA}$, $Z=2$). On peut remarquer que si ZnS blende est à relier à la structure Diamant (et à l'empilement de type c.f.c), ZnS Wurtzite est à relier à l'empilement hexagonal compact. A ce propos, l'utilisation de la notion d'empilement se fait sur la base d'un modèle de positions relatives identiques, car ces structures ne sont pas compactes.

- La structure NaCl. Maille cubique F, $a=5.64 \text{ \AA}$

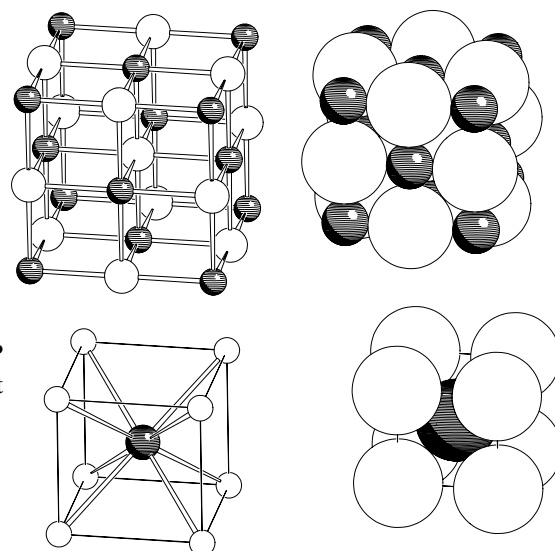
La structure cristalline est formée par 1 réseau F d'ions Na^+ et 1 réseau F d'ions Cl^- décalés de $a/2$ ($\frac{1}{2} 0 0$).

La coordination des ions Na^+ est 6: chaque cation est au centre d'un octaèdre d'ions Cl^- . Chaque octaèdre NaCl_6^{5-} est lié par tous ses sommets à un autre octaèdre NaCl_6^{5-} . On retrouve bien le motif formulaire si on exprime l'entourage d'un ion Na^+ : chaque ion Cl^- est commun à 6 octaèdres (voir l'ion Cl^- au milieu de la maille), on écrit alors: $\text{Na}^+(\text{Cl}_{1/6}^-)_6 = \text{Na}^+\text{Cl}^-$

- La structure CsCl. Maille cubique P, $a=4.123 \text{ \AA}$

La structure cristalline est formée par 1 réseau P d'ions Cs^+ et 1 réseau P d'ions Cl^- décalés de $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Les tailles voisines des ions ne permettent pas de dire ici que Cs^+ occupe les sites créés par le réseau des ions Cl^- .

La coordination de l'ion Cs^+ est 8 (polyèdre de coordination cubique formé par CsCl_8^{7-}).



4. Le critère géométrique.

Le tableau rassemble les données géométriques des ions participant de type AX ainsi que la valeur du rapport (rayon du cation/ rayon de l'anion) et la limite théorique déduite des rayons utiles des sites [4], [6] et [8] formés dans les empilements compacts et semi-compact. aux structures ioniques

Le type structural adopté par les composés ioniques de type AX (quel que soit $\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{F}^-, \text{N}_3^- \dots$ et A un métal dont le degré d'oxydation conduit au motif formulaire AX) sera déterminé par ce rapport (critère géométrique) fixant ainsi la coordination du cation.

	ZnS [4]	NaCl [6]	CsCl [8]
R_c/R_a	0.25	0.52	0.93
Valeur limite	$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$	$\sqrt{3} - 1 = 0.732$

Le cas des halogénures alcalins est décrit dans le tableau à gauche (les types structuraux NaCl et CsCl sont zonés en gris) et le tableau de droite donne des exemples d'oxydes et sulfures.

	Li	Na	K	Rb	Cs			Type structural	C.N.	M
F	0.44	0.70	0.98	1.09	1.23		MO	NaCl	6	Mg, Ca, Ba, Cd, Ti, Zr, Fe, Co, Ni
Cl	0.33	0.52	0.73	0.82	0.93			ZnS Wurtzite	4	Be, Zn
Br	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87		MS	NaCl	6	Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Ti, Zr, Mn, Pb, Ln, U
I	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78			ZnS Blende	4	Be, Zn, Cd, Hg

Les solides métalliques

I. Introduction

Les métaux sont des solides cristallisés. La nature des forces de liaisons qui maintiennent unis les atomes dans un métal pose problème, car ni la nature des liaisons covalentes ou ioniques n'expliquerait certaines de ces propriétés physiques particulières (conductivité, dureté, et températures de fusion élevée)

Le mode de liaison de atomes d'un métal est de même type que la liaison covalente: la mise en commun d'électrons.

Les atomes des métaux sont peu électronégatifs, ils perdent facilement leurs électrons de valences. Ces électrons forment un nuage ou un gaz d'électrons. Ceci explique la forte conductivité des métaux.

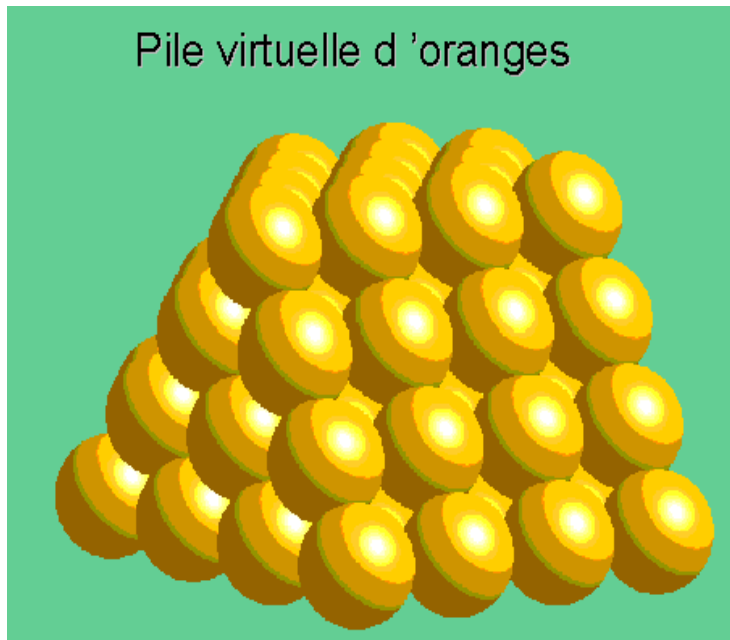
La mise en commun des électrons pour assurer la cohésion du cristal explique la forte température de fusion.

Les métaux sont malléables car la structure permet le déplacement des couches d'ions sans qu'il y ait modification de la structure. Dans les solides ioniques, le même déplacement provoque la naissance de nouvelles interactions d'ions de même signe.

La théorie des bandes permet d'expliquer les variations dans la conductivité dans les métaux

Structurellement, les métaux forment des structures compacts correspondant à l'entassement de densité maximale de sphères rigides sous 3 formes

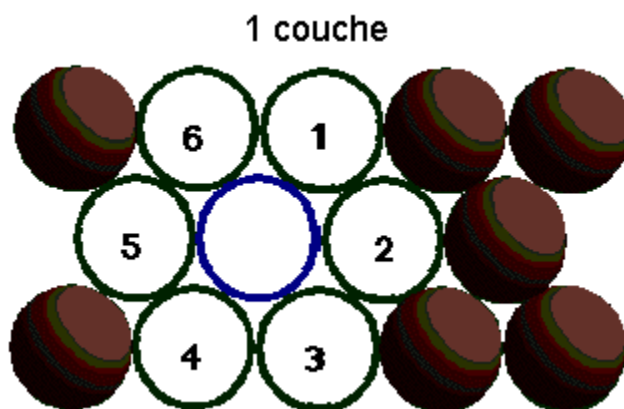
- Système compact: HC
- Système compact: CFC
- Système semi compact: cubique centré CC



Les oranges sont empilées les unes sur les autres de telle façon à avoir un volume à densité maximale. Les oranges forment des plans équivalents, superposés les uns sur les autres

II. Empilement compact

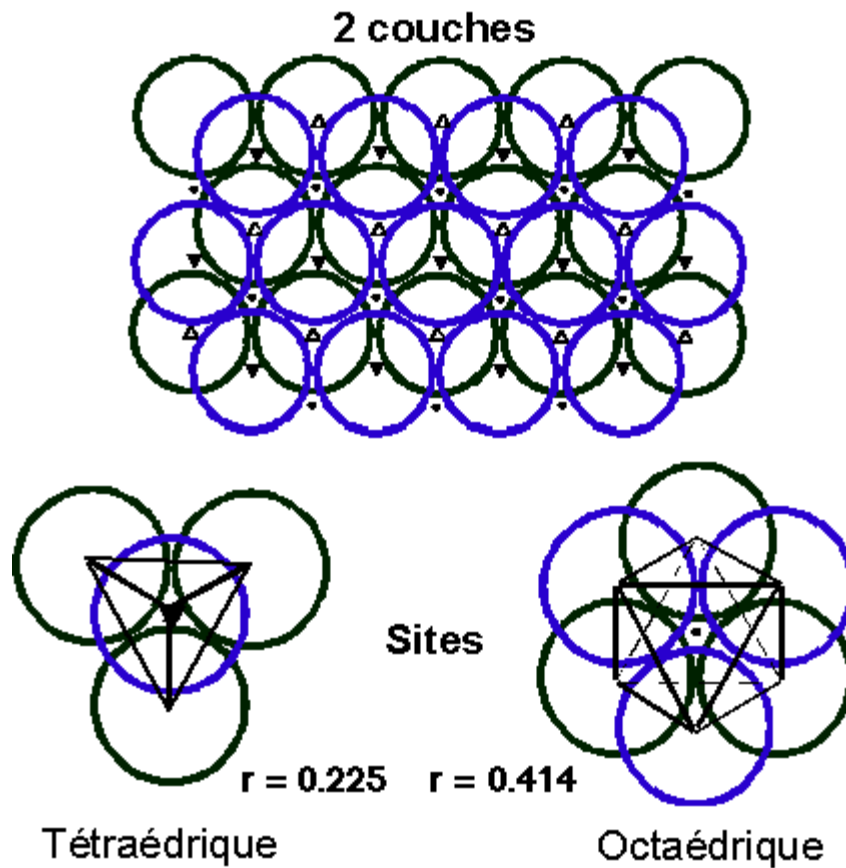
Considérons les atomes comme des sphères rigides, nous pouvons construire des plans à haute densité en alignant les atomes les uns à côté des autres suivant le schémas ci dessous



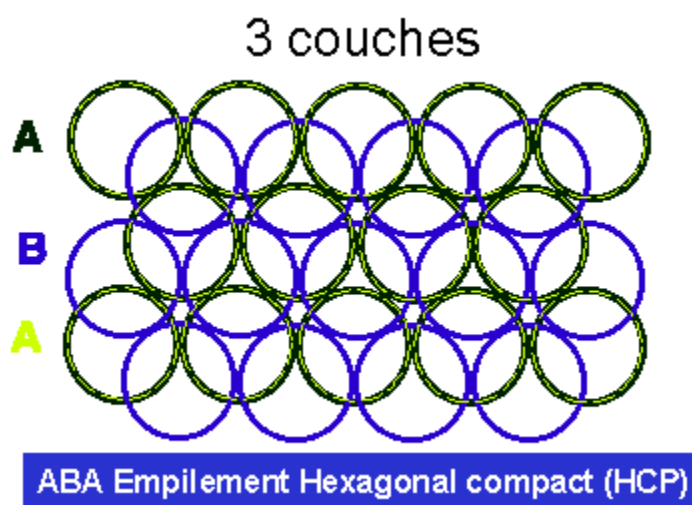
Chaque atome est entouré par six autres atomes de même type, donc la coordonnance d'un atome est 6 sur le plan de l'atome en question (atome bleu)

Le second plan de même nature pourrait se mettre sur le premier plan sans à priori de difficulté. Autour de l'atome en bleu, six vides sont générés, mais seulement trois atomes se mettront au dessus

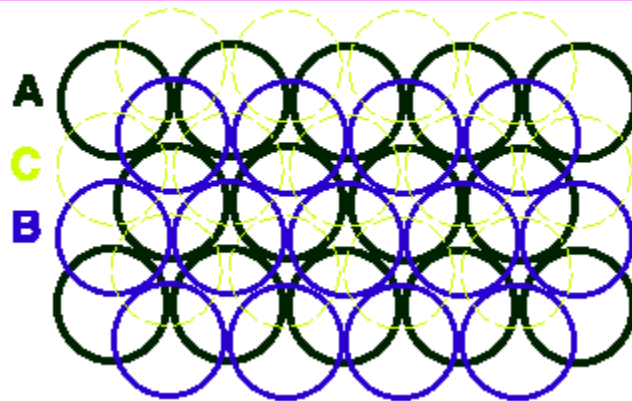
Le second plan, en combinaison avec le premier plan, génère deux types de sites, des sites tétraédriques et octaédriques



Le troisième plan se mettrait, soit superposé au premier plan, soit intercalé aux deux premiers. Deux situations sont alors possibles, un empilement de type ABA ou ABCA

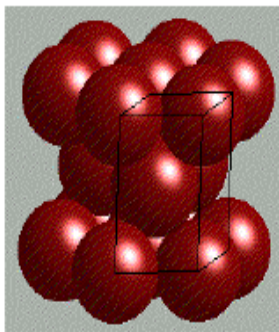


ABC Empilement Cubique Faces Centrées (CCP)

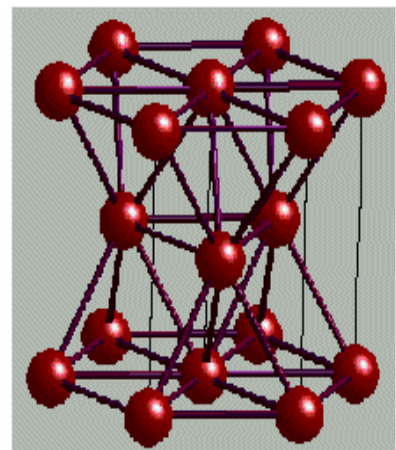
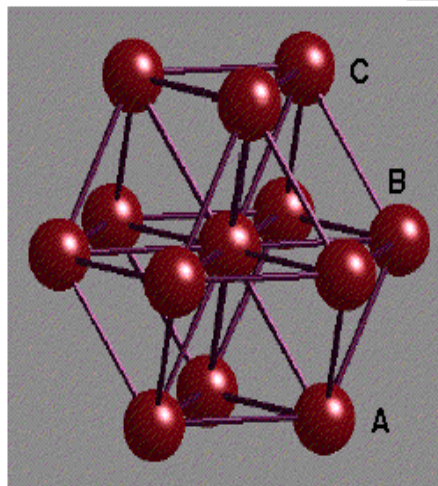
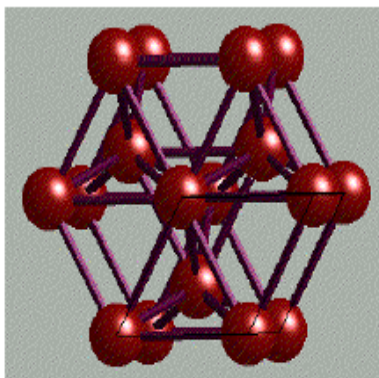
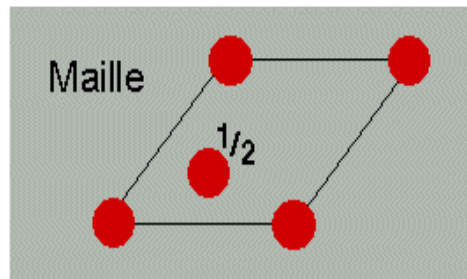


II.1. Empilement ABA (HC)

Cet empilement génère tout simplement un hexagonale



Empilement Hexagonal compact HCP

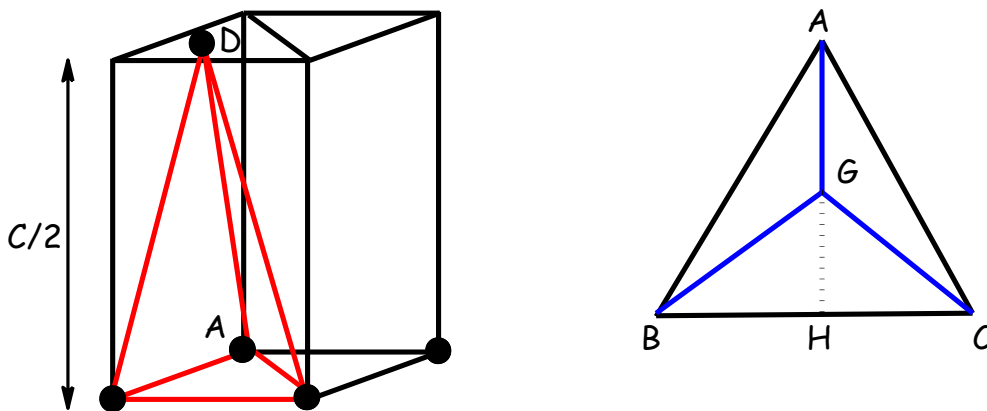


Motif cristallin: 12 aux sommets $\times 1/6 = 1$
 2 au centre des deux bases $\times 1/2 = 1$
 3 au centre = 3
 = 6 atomes

Coordinnence: Chaque atome est entouré par six atomes du même plan, 3 au dessus et 3 autres au dessous, ce qui fait 12 atomes

Coordonnées réduites: (0, 0, 0) (1/3, 2/3, 1/2)

La compacité: la valeur élevée de la compacité de la structure HC impose le fait que le rapport entre c et a prenne une valeur bien déterminé



$$(AB)^2 = a^2 = (AH)^2 + (BH)^2 = (AH)^2 + a^2/4 \text{ donc } (AH)^2 = 3a^2/4$$

$$\text{et } (AG) = 2/3 (AH) = (\sqrt{3}/3) \cdot a$$

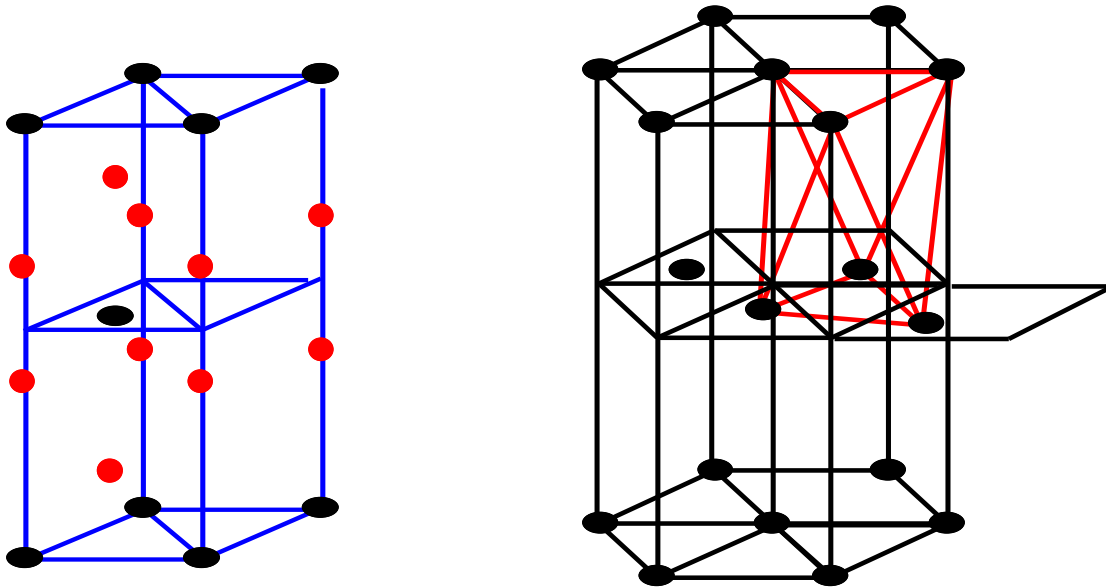
$$\text{D'autre part } (AG)^2 + (c/2)^2 = (AD)^2 = a^2 \text{ d'ou } c^2/a^2 = 8/3$$

$$V = 3a^2 c \sin 2\pi/3 \text{ et } a = 2r \text{ alors } \xi/100 = 74$$

Sites octaédriques et tétraédriques

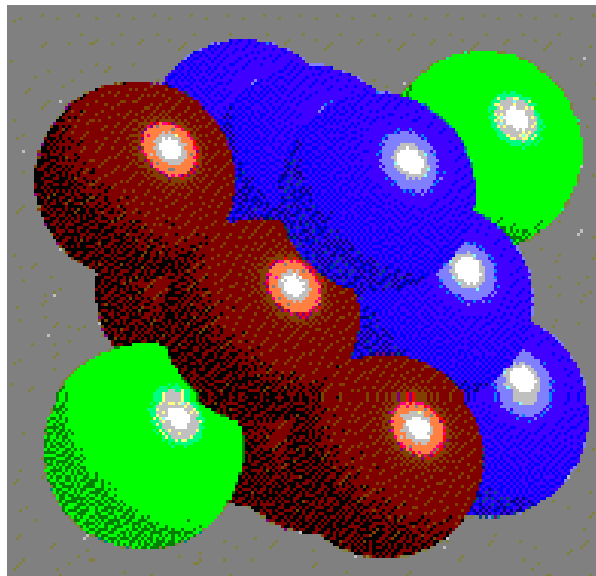
Ils sont situés aux 1/8 et 7/8 à l'intérieur de la maille, et aux 3/8 et 5/8 dans les arêtes, donc 12 au total

Les sites octaédriques sont aux 1/4 et 3/4 à l'intérieur de la maille, soit 6 sites octaédriques



II.2. Empilement ABCA (CFC)

cet empilement génère une structure de type cfc



Motif cristallin: $8 \text{ aux sommets} \times \frac{1}{8} + 6 \text{ aux centres des faces} \times \frac{1}{2} = 4$

Coordinnence: chaque atome est entouré par 12 atomes comme dans l'HC

Compacité: $4r = a\sqrt{2}$, donc $\xi/100 = 74\%$, en fait le même empilement que l'HC

Sites octaédriques et tétraédriques: regarder le NaCl et le ZnS blende

II.3. Empilement semi compact

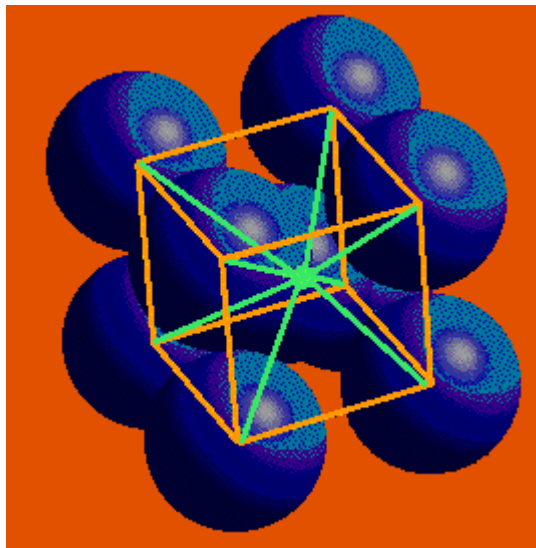
IL existe un autre empilement non compact. Il génère le Cubique centré. La compacité est moindre.

$$a\sqrt{3} = 4r \text{ et } \xi/100 = 68$$

Le motif cristallin: 8 aux sommets $\times 1/8 + 1 = 2$ atomes

Coordinnence: Chaque atome est entouré par 8 autres atomes

Dans cette structure, il existe des sites tétraédriques et octaédriques non réguliers, ils sont situés aux arêtes e la maille



SOLIDE CRISTALLIN

EMPILEMENTS D'ATOMES

Introduction

L'un des modèles qui permettent de comprendre la liaison métallique est celui qui considère les métaux comme des ions positifs baignant dans un nuage électronique. Dans le but d'étudier les différents types d'empilements d'atomes métalliques, ces derniers sont assimilés à des sphères rigides. Ainsi, lorsqu'on juxtapose une série de sphères semblables pour en faire une couche uniforme, on peut partir sur deux bases :



L'une réalisant tout contact possible
entre les sphères

L'autre plus lâche

Structure compacte :
caractérisée par

- Un maximum d'espace occupé,
- Un minimum de vide.

La succession de plans compacts conduit à deux
types de structures :
CFC et HC.

CFC : cubique à faces centrées
HC : hexagonal compact

Structure non compacte :

La succession de plans non compacts conduit à
deux types de structures :
CS et CC.

CS : cubique simple
CC : cubique centré

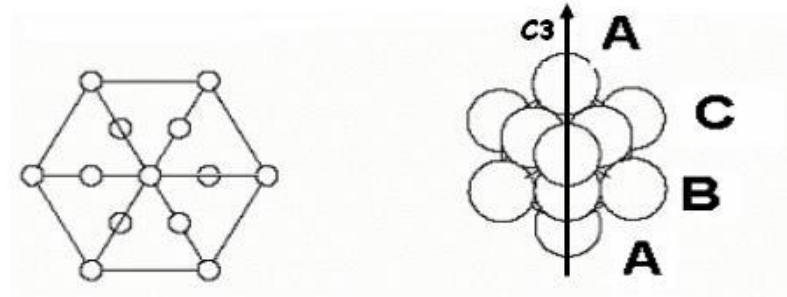
Empilements compacts entre sphères identiques

On distingue deux empilements compacts :

- Cubique à faces centrées (CFC).
- Hexagonal Compact (HC).

Empilement ABCA...ou CFC :

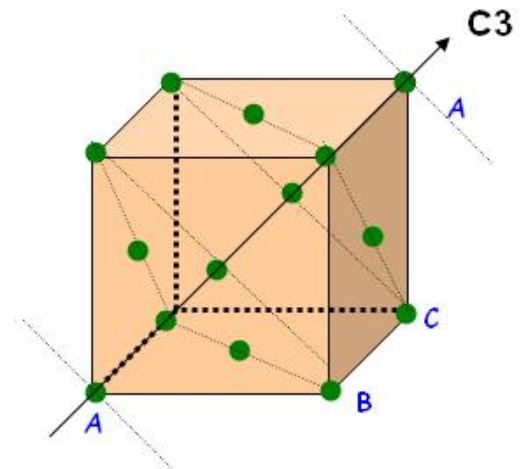
On ne retrouve un plan identique au premier A qu'au 4ème plan. Chaque sphère est tangente à 12 sphères voisines (**3/6/3**). C'est l'empilement cubique à faces centrées d'où la succession des plans ABCA sur la figure :



Empilement ABCA...vu suivant l'axe 3

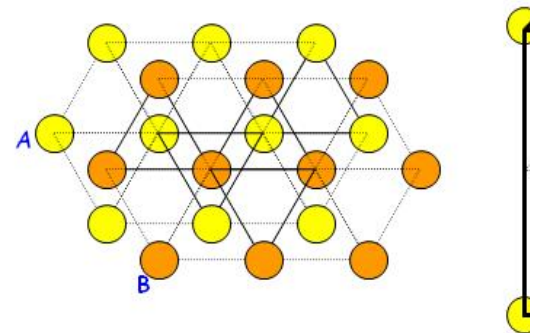
Empilement ABCA vu suivant l'axe C_3

Maille cubique à faces centrées :
Succession des plans dans le CFC

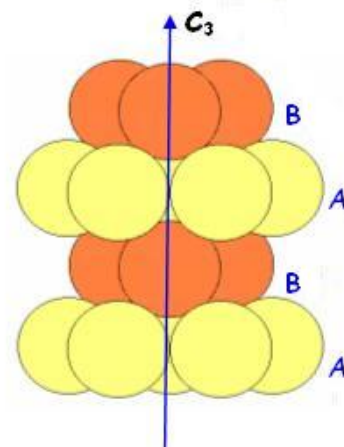


Empilement ABAB...ou HC :

On trouve un plan identique au 1er plan A dès le 3ème plan. C'est l'empilement hexagonal compact, le principe d'empilement étant le même.



On peut aussi voir la succession des plans ABA... de la façon suivante :



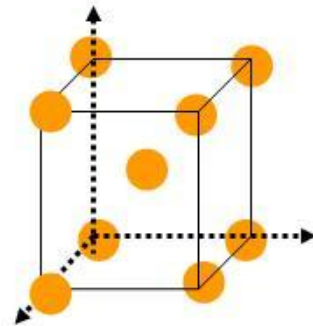
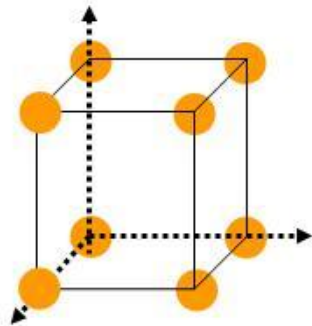
Empilements non compacts entre sphères identiques

Il s'agit des deux empilements suivants :

Cubique Simple

et

Cubique Centré.

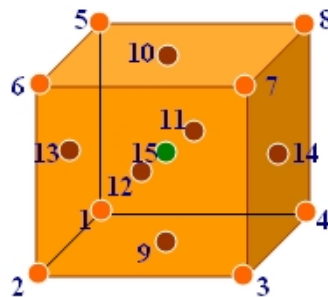


Notions de base

Coordonnées réduites :

La coordonnée cartésienne d'un atome en fraction de paramètre est dite coordonnée réduite. Comme le choix de l'origine est arbitraire, la coordonnée **1** est identique à **0**.

L'exemple de la maille suivante permet d'illustrer cette définition :



Le tableau suivant donne les coordonnées réduites de chaque atome.

Atome	Coordonnée cartésienne	Coordonnée réduite
1	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)
2	(1, 0, 0)	(0, 0, 0)
3	(1, 1, 0)	(0, 0, 0)
4	(0, 1, 0)	(0, 0, 0)
5	(0, 0, 1)	(0, 0, 0)
6	(1, 0, 1)	(0, 0, 0)
7	(1, 1, 1)	(0, 0, 0)
8	(0, 1, 1)	(0, 0, 0)
9	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 1/2, 0)
10	(1/2, 1/2, 1)	(1/2, 1/2, 0)
11	(0, 1/2, 1/2)	(0, 1/2, 1/2)
12	(1, 1/2, 1/2)	(0, 1/2, 1/2)
13	(1/2, 0, 1/2)	(1/2, 0, 1/2)

14	(1/2, 1, 1/2)	(1/2, 0, 1/2)
15	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 1/2)

Donc pour décrire la maille ci-dessus, nous n'avons besoin que de **cinq coordonnées réduites** :

Sommets	Centre de la maille	Faces
(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)

Remarque : Le tableau suivant regroupe les coordonnées réduites des différents modes ainsi que le nombre de motifs correspondant :

Mode	P	I	C	F
Nombre de motifs par maille	1	2	2	4
Coordonnées réduites	(0, 0, 0)	(0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0) (1/2, 1/2, 0)	(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)
Nombre de motifs	1	2	2	4

Conclusion : il y a autant de coordonnées réduites que de motifs par maille.

Indice de coordination ou coordinence :

C'est le nombre d'atomes (ou ions de signes opposés) les plus proches entourant l'atome (ou l'ion) considéré.

Compacité ou taux de remplissage τ :

Elle est définie par le rapport : $\tau = \frac{V_{occupé}}{V_{total}} \cdot 100$

Dans le cas des métaux : $\tau = (nv/V) \times 100$

n : nombre de motifs par maille

v : volume de la particule considérée sphérique =

V : volume de la maille

D'une façon générale : $\tau = (\sum n_i v_i / V) \cdot 100$ lorsqu'il y a plusieurs types de particules.

Masse volumique :

Elle est définie par le rapport : $\rho = nM/NV$ (en g/cm³)

n : nombre de motifs/maille ; M : Masse molaire ; V : volume de la maille

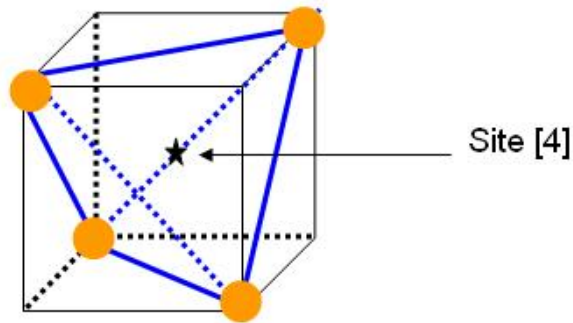
N : nombre d'Avogadro = 6,02.10²³

La densité est : $d = \rho / \rho_{eau}$ avec $\rho_{eau} = 1 \text{ g/cm}^3$ à T ambiante et à P = 1 atm.

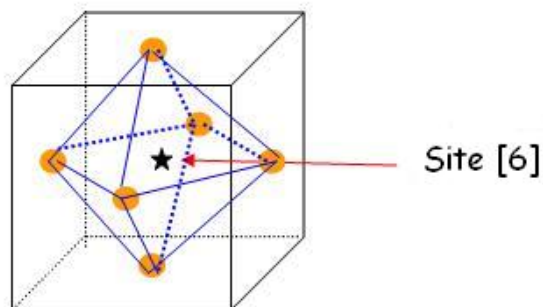
Sites :

C'est la cavité délimitée par des particules sphériques voisines. On distingue deux types de sites :

- **Sites tétraédriques [4]** : Un site est dit tétraédrique s'il est délimité par un tétraèdre formé par quatre atomes voisins.



- Sites octaédriques [6] : Un site est dit octaédrique s'il est délimité par un octaèdre formé par six atomes voisins.



Applications aux empilements compacts

Structure cubique à faces centrées

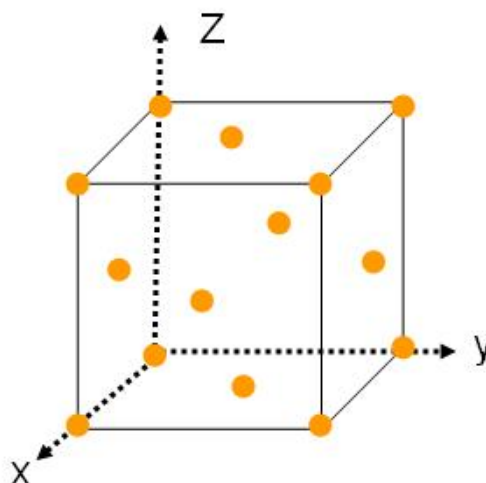
C'est une structure qui dérive de l'empilement compact ...ABCABC..., les atomes appartiennent aux sommets et aux centres des faces.

- Représentation de la structure :

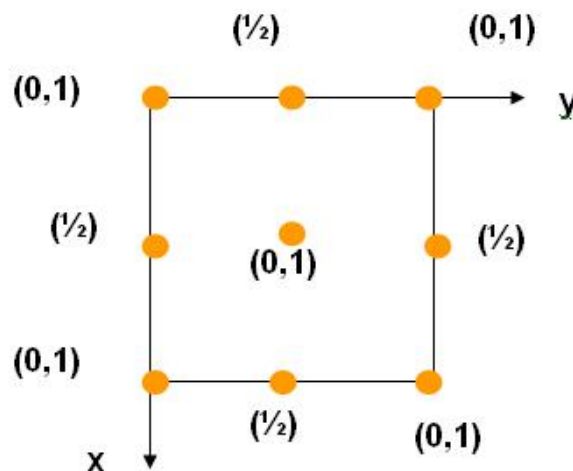
Deux représentations sont possibles :

En **perspective** (dans l'espace) ou en **projection** (sur un plan), le passage de l'une à l'autre étant réciproque.

En perspective



En projection sur le plan xoy



Dans une projection, il est nécessaire de préciser la cote des atomes, c'est-à-dire la coordonnée selon le troisième axe, ou dans ce cas. Les cotes 0 et 1 peuvent ne pas être précisées.

- Nombre de motifs par maille :

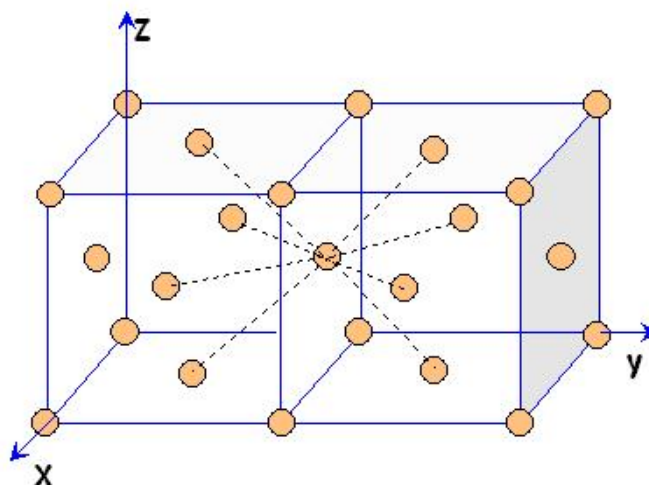
Soient $8 \times 1/8$ aux sommets et $6 \times 1/2$ aux centres des faces, ce qui donne un total de 4 motifs par maille.

Remarque : En général, pour toute maille dérivant du cube, le nombre de motifs n est donné par la formule suivante :

$$n = n_s/8 + n_a/4 + n_f/2 + n_i \cdot 1$$

où n_s , n_a , n_f et n_i sont respectivement les nombres de motifs situés aux sommets, sur les arêtes, sur les faces et à l'intérieur de la maille.

- Coordination ou indice de coordination IC :



Chaque atome a 12 voisins plus proches situés à la même distance $a\sqrt{2}/2$. D'où $IC = 12$. Ce résultat peut être déduit facilement à partir des plans compacts ci-dessus.

- **Compacité :**

$$\tau = nv/V \text{ avec } n = 4 ; v = (4/3)\pi r^3 ; V = a^3$$

Or pour un CFC, les atomes sont tangents selon la diagonale de la face.

D'où la relation :

$$4r = a\sqrt{2}$$

ce qui donne :

$$\tau = \frac{4 \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot 2\sqrt{2}}{3 \cdot (4r)^3} \cdot 100 = 74\%$$

- **Masse volumique :**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{NV}$$

Exemple : l'argent Ag a une structure CFC.

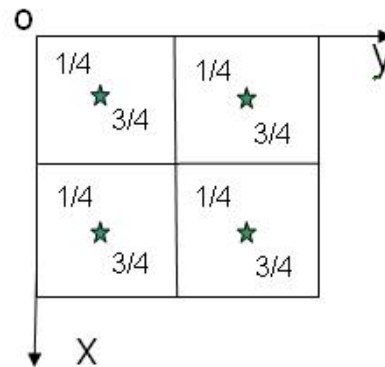
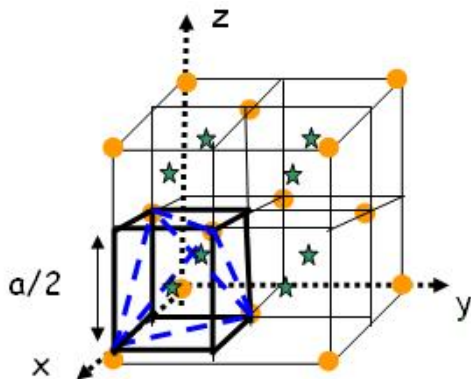
$R = 1,44 \text{ \AA}$; $M = 107,87$; $N = 6,02 \cdot 10^{23}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$.

Ce qui donne $\rho = 10,6 \text{ g/cm}^3$.

- **Dénombrement des sites [4] et [6] :**

- **Sites [4] :**

La maille CFC peut être divisée en 8 petits cubes d'arête $a/2$. Le centre de chaque petit cube constitue un site [4], ce qui donne un total de 8 sites [4]/maille CFC.



Remarques : - les 8 sites [4] forment un cube simple d'arête $a/2$.
- le nombre de sites [4] = $8 = 2n$ (= nombre de sommets).

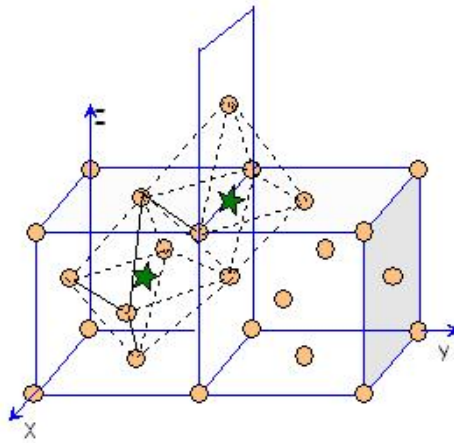
- **Positions ou coordonnées réduites des sites [4] :**

Il y a autant de positions que de sites : 8 dont 4 à $z=1/4$ et 4 à $z=3/4$. Les coordonnées x et y sont déduites de la projection sur le plan xoy :

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

- **Sites [6] :**

Ils se trouvent au centre de la maille et aux milieux des arêtes : $1 \times 1 + 12 \times 1/4 = 4$ sites [6]/maille CFC.



Remarque : - le nombre de sites $[6] = 4 = n$ (nombre de motifs).

- Positions ou coordonnées réduites des sites $[6]$:

Il y a 4 coordonnées réduites : 1 (centre de la maille) et 3 (arêtes de la maille).

Centre de la maille : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

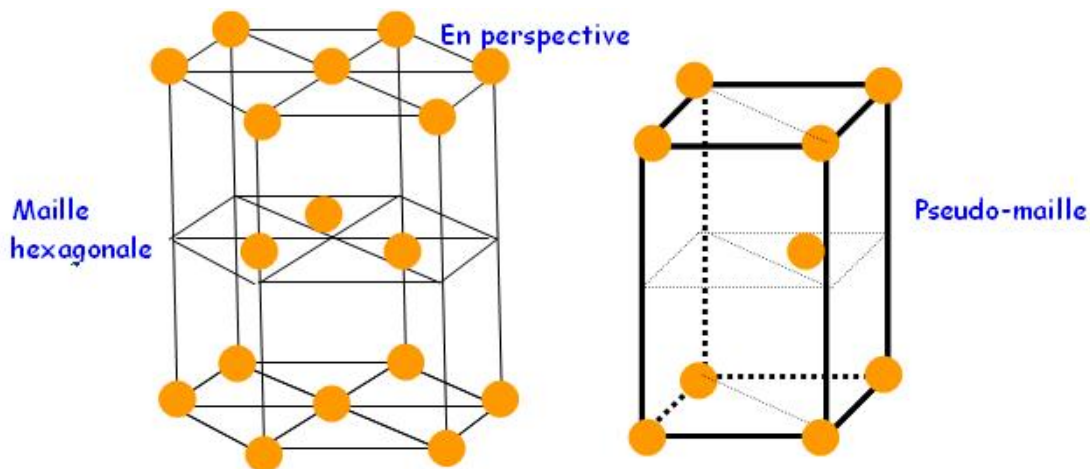
Arêtes de la maille : $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, 0)$ et $(0, 0, \frac{1}{2})$.

Structure hexagonale compacte

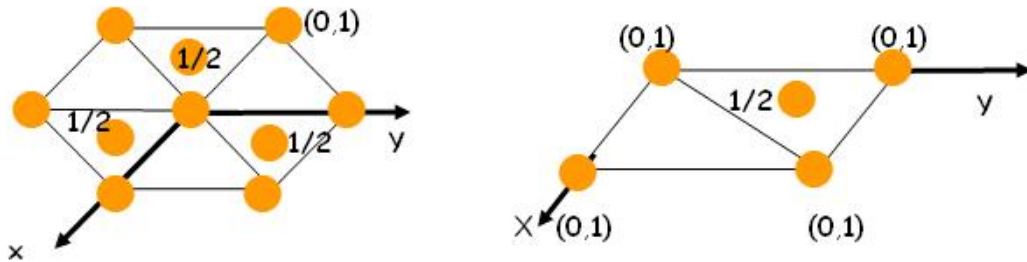
C'est une structure qui dérive de l'empilement compact ...ABABAB....

- Représentation de la structure :

Cette structure peut être représentée soit par une maille hexagonale (= maille triple), soit par une pseudo - maille (= 1/3 de la maille hexagonale).



En projection sur le plan xoy



- Nombre de motifs :

Considérons une maille hexagonale (3pseudo - mailles), le nombre de motifs est :
 $12 \times 1/6$ (sommets) + $2 \times 1/2$ (centre des bases) + 3×1 (intérieur) = 6.

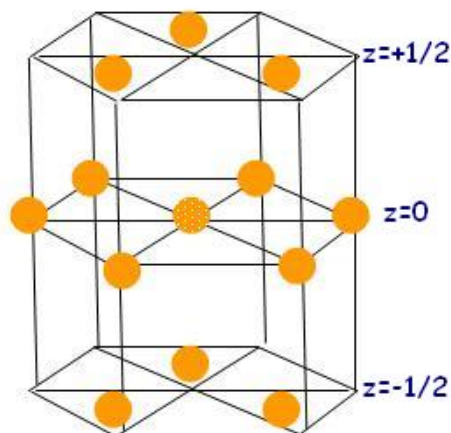
Remarque : Cas d'une pseudo - maille ($1/3$ de maille) : $4 \times 1/6 + 4 \times 1/12 + 1 = 2$,
ou tout simplement : $8 \cdot 1/8 + 1 = 2$ en considérant un réseau de pseudo - mailles.

- Coordonnées réduites :

La description du réseau, et en particulier la maille triple, peut être faite à partir de la pseudo - maille. Cette dernière contient deux motifs, de ce fait le nombre de coordonnées réduites est de 2 :
 $(0, 0, 0)$ pour les sommets et $(1/3, 2/3, \frac{1}{2})$ pour les atomes du plan B ($z = c/2$).

- Coordinence :

Si on considère, par exemple, l'atome situé au centre d'une base sa coordinence IC est égale à 12.



- Compacité :

Elle est donnée par la formule suivante :

$$\tau = \frac{V_{occ}}{V_{total}} \times 100 = \frac{nv}{V} \times 100$$

Cas d'une pseudo - maille de volume V :

Ce qui donne : $a^2 \cdot c \cdot \sin 120^\circ = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$ et $n = 2$; $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ avec $a = 2r$.

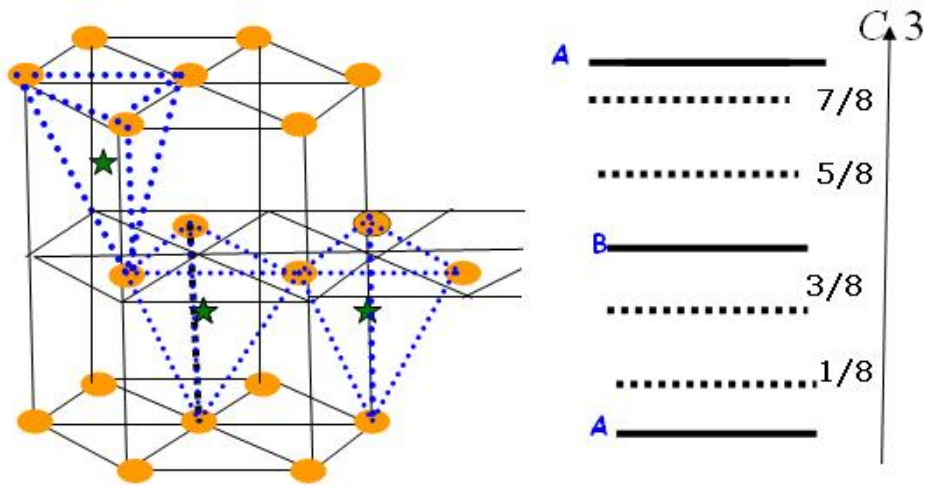
- Relation entre les paramètres a et c pour une structure idéale :

Les sphères sont disposées de telle manière que les atomes du plan A et ceux du plan B forment des tétraèdres réguliers. On peut montrer que le rapport théorique $c/a = 1,633$. De ce fait, la compacité est de 74 %.

- Dénombrement des sites [4] et [6] :

➤ Sites [4] :

Les sites [4] se trouvent sur les plans : $1/8$, $3/8$, $5/8$ et $7/8$



Le bilan des sites [4] est donc :

$$1/8 : (3 \times 1) = 3$$

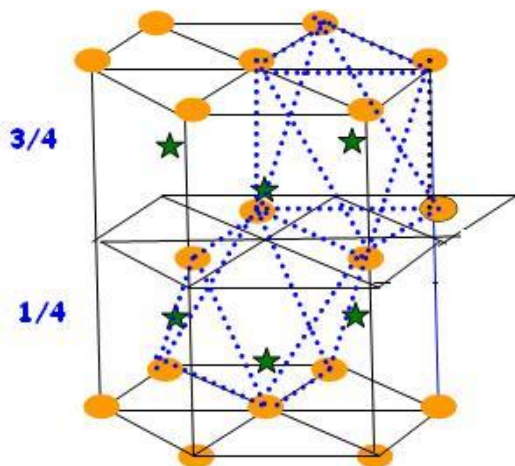
$$3/8 : (1 + 6 \times 1/3) = 3$$

$$5/8 : (1 + 6 \times 1/3) = 3$$

$$7/8 : (3 \times 1) = 3$$

➤ Sites [6] :

Les sites [6] se trouvent sur les plans $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de la maille hexagonale.



D'où un total de 6 sites [6]
3 sur le plan $1/4$
et
3 sur le plan $3/4$

- Positions des sites [4] et [6] :

Il y a autant de sites que de positions :

Sites [4] : 4 sites par pseudo - maille ce qui correspond à 4 positions :

$(2/3, 1/3, 1/8)$; $(0, 0, 3/8)$; $(0, 0, 5/8)$; $(2/3, 1/3, 7/8)$.

Sites [6] : 2 sites par pseudo - maille, donc 2 positions :

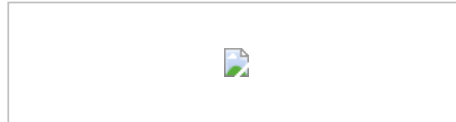
$(1/3, 2/3, 1/4)$; $(1/3, 2/3, 3/4)$.

Ces positions permettent de décrire la maille hexagonale.

- Exemple de calcul de la masse volumique ρ :

Le zinc cristallise dans une structure hexagonale compacte de paramètres :

$a = 2,665 \text{ \AA}$; $c = 4,947 \text{ \AA}$; $M = 65,37$

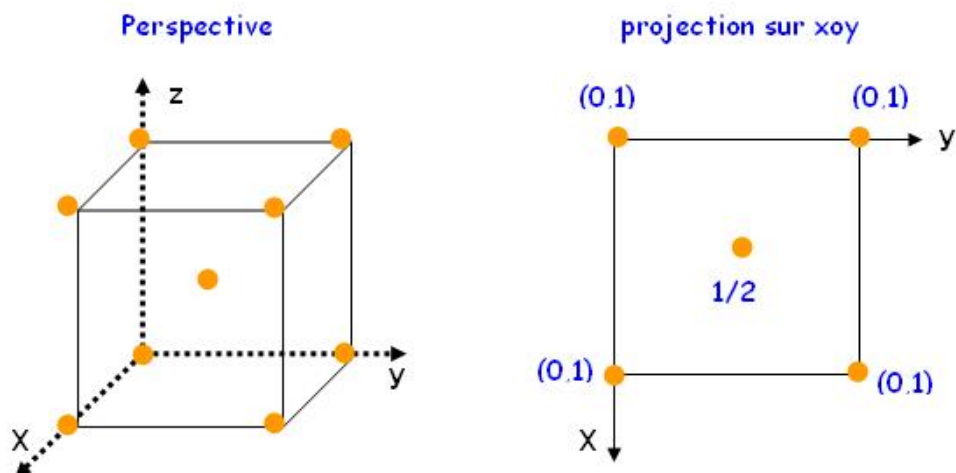


Applications aux empilements non compacts

Structure cubique centrée

Dans cette structure qui dérive d'un assemblage non compact, les atomes occupent les sommets et le centre de la maille.

- Représentations :



- Nombre de motifs par maille :

Il est de 2 : $8 \times (1/8)$ (sommets) + 1×1 (centre).

- Compacité :

avec $4r =$ (les atomes sont tangents selon la diagonale principale du cube)

→ $\tau = 0,68$ valeur proche de τ_{HC} et τ_{CFC} . Cette structure est dite pseudo - compacte.

- Coordinence :

La coordinence est de 8. Elle est dite cubique.

- Sites :

La maille présente des sites cristallographiques [4] et [6] **irréguliers**.

Structure cubique simple

Il s'agit de la maille la plus simple où seuls les sommets sont occupés. Elle admet les caractéristiques suivantes :

- Les atomes sont tangents selon l'arête du cube, c'est-à-dire que le paramètre de la maille $a=2r$.
- La compacité est de 52 %.
- La coordinence est de 6. Elle est dite octaédrique.
- La structure admet un site cubique (centre de la maille).

Remarque : Certains métaux sont polymorphes et réalisent des assemblages d'atomes qui peuvent différer selon les conditions physiques. Par exemple, le fer admet différentes structures parmi lesquelles on peut citer celles du fer α qui est cubique centré et du fer γ qui est cubique à faces centrées. De même, le cobalt admet deux structures α hexagonale compacte et β cubique à faces centrées. α , β et γ sont dites **variétés allotropiques**.

Solide Cristallin Chimie Descriptive Diagrammes Binaires

